

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 05-295087

(43)Date of publication of application : 09.11.1993

(51)Int.Cl.

C08G 59/40
C08G 59/40
C08G 59/18
C08L 63/00
G02F 1/1339
G09F 9/35
// C08G 59/17

(21)Application number : 04-122936

(71)Applicant : KYORITSU KAGAKU SANGYO KK

(22)Date of filing : 17.04.1992

(72)Inventor : FUKUMOTO KUNIHIRO
KOJIMA KAZUYUKI
SHIRAHAMA YOSHIHARU

(54) FRAME SEALING AGENT COMPOSITION FOR LIQUID CRYSTAL DISPLAY

(57)Abstract:

PURPOSE: To provide the subject composition capable of improving the workability in producing simply in a short time high-grade liquid crystal displays.

CONSTITUTION: The objective curable composition essentially comprising (A) at least one kind of partially (meth)acrylated epoxy resin obtained by reaction of a bisphenol A-type epoxy resin with (meth)acrylic acid, (B) (meth)acrylic ester monomer(s) or oligomer(s) thereof, (C) an epoxy resin, (D) a photopolymerization initiator, and (E) a potential epoxy curing agent. The water-soluble ionic substance content of this composition is $\leq 40\mu\text{S}/\text{cm}$ in terms of ionic conductivity.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination] 26.02.1999

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number] 3162179

[Date of registration] 23.02.2001

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

* NOTICES *

JPO and NCIP are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. **** shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

CLAIMS

[Claim(s)]

[Claim 1] a) The frame sealing-compound constituent of the liquid crystal display characterized by being the hardenability compound which uses a kind, b acrylic ester, methacrylic ester monomers or these oligomer, c epoxy resin, d photopolymerization initiator, and e latency epoxy curing agent as an indispensable component at least among the formation of a partial acrylic reacted and obtained in the bisphenol A mold epoxy resin, an acrylic acid, or a methacrylic acid, or a partial methacrylic-ized epoxy resin, and the content of the water meltable ionicity matter being 40 or less second/cm in whenever [ionic conduction].

[Claim 2] The frame sealing-compound constituent of the liquid crystal display of claim 1 whose content of the water meltable ionicity matter of claim 1 is 15 or less second/cm in whenever [ionic conduction].

[Claim 3] The frame sealing-compound constituent of the liquid crystal display of claim 1 which comes to blend f inorganic bulking agent with the hardenability compound of claim 1 further.

[Claim 4] The loadings of the acrylic ester which is the component b of claim 1, methacrylic ester monomers, or these oligomer are at least one sort in the formation of a partial acrylic which is Component a, or a partial methacrylic-ized epoxy resin. Frame sealing-compound constituent of the liquid crystal display of claim 1 which is 20 - 80 weight section to the 100 weight sections.

[Claim 5] The loadings of the epoxy resin which is the component c of claim 1 are at least one sort in the formation of a partial acrylic which is Component a, or a partial methacrylic-ized epoxy resin. Frame sealing-compound constituent of the liquid crystal equipment of claim 1 which is 20 - 80 weight section to the 100 weight sections.

[Translation done.]

* NOTICES *

JPO and NCIP are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. **** shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

DETAILED DESCRIPTION

[Detailed Description of the Invention]

[0001]

[Industrial Application] this invention relating to the frame sealing-compound constituent of a liquid crystal display, and setting the content of the water meltable ionicity matter to a detail whenever [below a predetermined value / ionic conduction] — especially, it is related with the frame sealing-compound constituent which can manufacture a high-definition liquid crystal display simply in a short time.

[0002]

[Description of the Prior Art] This kind of liquid crystal display is produced in recent years by the approach shown in drawing 1. In drawing 1 (a), 1 is one glass substrate of the glass substrates for liquid crystal of a couple with which an electrode pattern and the orientation film were given, and first, as shown in drawing 1 R> 1 (b), it forms the frame sealing compound 2 on one glass substrate 1. At this time, it is lacking in the frame sealing compound 2 in this part, and the liquid crystal injected hole 3 is formed in it.

[0003] Subsequently, after making the glass substrate 4 of another side counter on the frame sealing compound 2 of a glass substrate 1 as while is shown in drawing 1 (c), the cel 5 for liquid crystal enclosure which was made to harden the frame sealing compound 2 with heating etc., and was surrounded in the glass substrates 1 and 4 of a couple by the glass substrates 1 and 4 and the frame sealing compound 2 of lamination and a couple is formed.

[0004] As subsequently to drawing 1 (d) shown in this cel 5, after pouring in liquid crystal 6 from the liquid crystal injected hole 3 in a vacuum, the liquid crystal injected hole 3 is sealed and a liquid crystal display 7 is manufactured.

[0005] As a frame sealing compound 2 of the above-mentioned liquid crystal display 7, the heat-curing mold adhesives which make an epoxy resin a subject are used conventionally. Hardening takes several hours at the elevated temperature before and behind 150 **, for this reason, lowering of the adhesion of the glass substrate by heat distortion, generating of a location gap of a fine pattern, and the variation of a gap arise, and this poses a big problem especially in production of a high-definition liquid crystal display.

[0006] Moreover, what uses together the photo-curing which uses the formation of a partial acrylic of a novolak mold epoxy resin or a partial methacrylic ghost as a principal component as shown in the acrylic adhesives of the photo-curing mold which uses acrylic ester or methacrylic ester as a principal component, the epoxy system adhesives of a photo-curing mold, or JP,3-188186,A, and heat curing is proposed.

[0007] Since a frame sealing compound hardens in ordinary temperature and a short time by the exposure of light in the case of these photo-curing mold adhesives and the glass substrate for liquid crystal is fixed promptly, the trouble at the time of using the above-mentioned epoxy resin is canceled. Or surely the advantage on the fabrication operation that production does not take long duration etc. exists.

[0008] However, the level it may fully be satisfied with the bottom of the adhesive property originally demanded as a property of a frame sealing compound and high-humidity/temperature of a level on the other hand in many property sides of not causing maintenance of the electro-optics property of the liquid crystal at the time of carrying out long duration neglect and orientation turbulence is not reached.

[0009] Furthermore, about the property that electrical-potential-difference retention does not fall at the time of the bottom long time neglect of high-humidity/temperature most important for the thin film transistor mold high definition liquid crystal display for the remarkable full color display of development recently, any adhesives for photo-curing shuttering seals run short efficiently, and you may say that the consideration of countermeasures to this is not made at all.

[0010]

[Problem(s) to be Solved by the Invention] Then, by using a constituent unique as a frame sealant, the object of this invention produces a high-definition liquid crystal display simply for a short time, may improve fabrication operation nature, and is to offer the frame sealing-compound constituent of the liquid crystal display which improved the fault which consists in the above-mentioned well-known technique simultaneously.

[0011]

[Means for Solving the Problem] In order to attain the above-mentioned object, according to this invention, the following components a-e, At least a bisphenol A mold epoxy resin, an acrylic acid, or a methacrylic acid among the formation of a partial acrylic reacted and obtained, or a partial methacrylic-ized epoxy resin Namely, a kind, b) Acrylic ester, methacrylic ester monomers, or these oligomer, c) It is the hardenability compound which uses an epoxy resin, d) photopolymerization initiator, and e) latency epoxy curing agent as an indispensable component, and is

characterized by the content of the water meltable ionicity matter being 40 or less second/cm in whenever [ionic conduction].

[0012]

[Detailed Description of the Invention] The formation of a partial acrylic or partial methacrylic-ized epoxy resin which is a resultant with above-mentioned a component, i.e., the bisphenol A mold epoxy resin and an acrylic acid, or a methacrylic acid is obtained as follows. First, the bisphenol A mold epoxy resin, an acrylic acid, or a methacrylic acid is reacted in 0.9-1.1Eq of carboxylic-acid radicals to 2Eq of epoxy groups under existence of a basic catalyst according to a conventional method.

[0013] Subsequently, after adding about 4 times as many toluene as this and the pure water of tales doses to this resultant by the weight ratio and stirring at 60-80 degrees C for 1 hour, it puts, and separates into an organic layer and a water layer, and a water layer is removed. This actuation is repeated 3 to 5 times, and the formation of a partial acrylic or partial methacrylic-ized epoxy resin which removed the toluene which finally collects organic layers and remains by vacuum distillation, and reduction-ization-processed the water meltable ionicity matter is refined.

[0014] as the example of the above-mentioned bisphenol A mold epoxy resin — Epicoat 850, and 860 and 4055 — [828, 834, 1001 and 1004 [the product made from oil-ized Shell Epoxy], and Epiclone () by Dainippon Ink & Chemicals, Inc. etc. is mentioned.) [for example,] the resin which performed reduction-ized processing (henceforth high grade-ized processing) of the water meltable ionicity matter preferably as these raw material resin, Epiclone 850S [for example,], — [() by Dainippon Ink & Chemicals, Inc. etc. is suitable.)

[0015] The acrylic ester, the methacrylic ester monomer, or oligomer which is the above-mentioned component b is not limited to these, although 2-hydroxyethyl acrylate or methacrylate, JI, Tori, tetraethylene glycol diacrylate or methacrylate, bisphenol A denaturation diacrylate or methacrylate, urethane denaturation diacrylate, or methacrylate is specifically mentioned. Although these monomers or oligomer also performs high grade-ized processing if needed, this processing is usually performed by re-superfractionation.

[0016] As an epoxy resin of the above-mentioned component c, the bisphenol A mold epoxy resin, a bisphenol female mold epoxy resin, a novolak mold epoxy resin, a ring type aliphatic series epoxy resin, etc. are mentioned.

[0017] Considering the thing of the same kind mentioned to the above-mentioned component a about the bisphenol A mold epoxy resin as a bisphenol female mold epoxy resin, it is Epicoat 807 [the product made from oil-ized Shell Epoxy] Epiclone 830 [the Dainippon Ink & Chemicals, Inc. make] etc. includes a phenol and cresol mold resin as a novolak mold epoxy resin, and it is Epicoat. There are 152, 154, Epiclone N-730, N-740, N-655, and N-670 grade. Moreover, there are commercial items, such as EOCN-1020, -1025, and -102 [the product made from Japanese Powder], in a high grade cresol novolak mold epoxy resin. As a ring type aliphatic series epoxy resin, ERL 4221, 4206, and 4229 [the product made from UCC] can be mentioned.

[0018] When commercial high grade resin cannot come to hand among these epoxy resins, high grade-ization may be performed by the usual molecular distillation method etc. Moreover, of course, the resin of a different type on the occasion of combination may be compounded and used.

[0019] Specifically, the photopolymerization initiator which is the above-mentioned component d can mention benzophenone, 2, and 2-diethoxy acetophenone, benzyl, benzoyl isopropyl ether, benzyl dimethyl ketal, 1-hydroxy cyclohexyl phenyl ketone, a thioxan ton, etc.

[0020] The latency epoxy curing agent which is the above-mentioned component e is a heat hardening mold, and it is more desirable than the standpoint which uses the last combination constituent as a 1 liquid type combination constituent preferably for low temperature and short-time hardening to be possible as much as possible.

[0021] Specifically as these latency curing agent, there are an imidazole derivative, NI organic-acid dihydrazide, etc. which are represented by aromatic amine, such as an I meta-phenylenediamine, diamino diphenylmethane, and diamino diphenyl sulfone, a RO dicyandiamide, Ha cure ZORU OR, cure ZORU CN, and cure ZORU AZINE (Shikoku Chemicals Corp. make).

[0022] Moreover, after dissolving and adding sufficient stirring, warming using either of the mixed solutions of ** methanol, ** methanol, the mixed solution of an organic solvent and ** methanol, and pure water as a high grade-ized art about these latency curing agents, the approach of repeating filtration actuation, drying and refining can be used.

[0023] In this invention, friend cure-VDH, -LDH, and -UDH[Ajinomoto Co., Inc.] is especially the most effective for special organic-acid dihydrazide and a concrete target among the above-mentioned latency curing agents.

[0024] In addition to the above-mentioned indispensable component of a-e, this invention may blend an inorganic bulking agent as a component f further. Specifically, a synthetic silica, talc, etc. can be mentioned as this inorganic bulking agent. Although high grade-ized processing is performed if needed also about this component, a desired refined material can be obtained by repeating washing using pure water as this approach.

[0025] Furthermore, this invention may blend the spacer for securing the coupling agent for improving the thixotropy agent which prepares the furniture of combination liquid in addition to each above-mentioned component, and an adhesive property, an additive, and a predetermined gap etc. However, it is indispensable that the content of the water meltable ionicity matter of the last combination constituent holds cm in 40 or less microseconds /by whenever [ionic conduction] on the occasion of combination of these components.

[0026] It combines and, specifically, said thixotropy agent is that vinylsilane, an epoxy silane, an amino silane, the mercapto silane of the silane coupling agent for a silicic anhydride and adhesive amelioration, etc. are independent, or the polymer bead with which the additive was adjusted to size predetermined mainly in the spacer of gap ****, such as denaturation oligomer of a butadiene-acrylic nitril copolymer.

[0027] The loadings of above-mentioned each component are the weight section, and are the a component 100. To the section, the 20 to 80 section, b component is the 30 to 70 section, and c component is the 30 to 70 section preferably the 20 to 80 section. Furthermore, d component of 0.5 - 3% of the weight of total weight and e component is the same, and other components are chosen for f component zero to 40% of the weight three to 25% of the weight by 1 - 5% of the weight of within the limits.

[0028] As for the hardenability compound constituted by the above-mentioned component, it is indispensable that the content of the water meltable ionicity matter holds 40 or less second/cm by whenever [ionic conduction] for example, among a hardened material, and it holds 15 or less second/cm preferably. Whenever [this ionic conduction] is measured using the conductivity meter for example, by Horiba, Ltd.

[0029] In addition, especially, an above-mentioned hardenability compound fully kneads an inorganic bulking agent etc. with careful attention to the homogeneity of a solid, and perfect distribution using a paint roll etc., and obtains the frame sealing-compound constituent of the liquid crystal display concerning this invention.

[0030] The frame sealing-compound constituent constituted as mentioned above is used for production of a liquid crystal display as shown in above-mentioned drawing 1. That is, in drawing 1, using the glass substrate 1 of drawing 1 (a), as shown in drawing 1 (b), the frame sealing compound 2 which starts this invention on a glass substrate is formed. Subsequently, the glass substrate 4 of another side is made to counter on the frame sealing compound 2 of a glass substrate 1, as while is shown in drawing 1 (c). 1000-3000mJ carries out the amount exposure of the beams of light, such as ultraviolet rays, under application of pressure, and the frame sealing compound 2 is solidified. The glass substrates 1 and 4 of a couple Lamination, Further after that, while it has been non-energized, it heats at the temperature of 100 - 120 ** for about 1 hour, and it fully hardens, and the cel 5 for liquid crystal enclosure surrounded by the glass substrates 1 and 4 and the frame sealing compound 2 of a couple is formed. As subsequently to drawing 1 (d) shown in this cel 5, after pouring in liquid crystal 6 from the liquid crystal injected hole 3 in a vacuum, the liquid crystal injected hole 3 is sealed and a liquid crystal display 7 is manufactured.

[0031]

[Function] Since 40 or less second/cm of contents of the water meltable ionicity matter is 15 or less second/cm preferably in whenever [ionic conduction], the frame sealing compound which consists of an above-mentioned configuration obtains a high-definition liquid crystal display.

[0032] By having, first, by the photo-curing of a first stage story, a further above-mentioned frame sealing compound solidifies the whole frame sealing compound, fixes both the glass substrates of a liquid crystal display, and prevents a location gap of a glass substrate and the variation of a gap. Next, heat curing is performed on a second stage story. Since the frame sealing compound is already solidified on the first stage story at this time and the glass substrate is fully mutually fixed by cohesive force with high Component a, it is unnecessary at all in a process to which a liquid crystal substrate is fixed to a metal fixture, and a fixture carries out long duration heat hardening processing in a heating furnace like the conventional technique. That is, it is possible to only carry out heat hardening of the liquid crystal glass substrate after first stage story photo-curing termination in the state of a fixture free-lancer as it is, during heating, a glass substrate cannot separate, or gap change cannot be caused, and a good liquid crystal display can be produced. This means that online-izing is possible in the lamination process of a liquid crystal glass substrate, and brings about a big cost cut in manufacture of a liquid crystal display.

[0033] If the above-mentioned this invention operation is explained further in full detail, to nonconformity points, such as location **** of the pattern first generated by heat hardening, and variation of GIYYAPU, the function of photo-curing is given through the acrylic component of the components a, b, and d in which room temperature setting is possible, and the glass substrate which faces by solidifying the whole frame sealing compound by optical exposure on the first stage story of hardening will be fixed, and it will be coped with. Next, through the epoxy system component of Components a, c, and e, the manifestation of the firm adhesive strength to a glass substrate and the environmental-test strength over a long period of time constitutes the structure of cross linkage effective in a system by the heat hardening of a second stage story, and copes with it.

[0034] furthermore, generally an important thing has the acrylic component and the epoxy component corresponding to heat hardening corresponding to photo-curing during the same combination presentation, in the case of a process in which especially hardening passes through gradual hardening with light and heat, may be boiled occasionally, may be done, and the whole resin may present demixing and a layer separation phenomenon In this case, a result which weakens the cohesive force of adhesives remarkably is brought, and it becomes a very serious fault. Component a is blended as a component corresponding to this trouble, and since Component a is the configuration of sharing an acrylic radical and an epoxy group in the same molecule, like the above-mentioned, the above-mentioned layer separation phenomenon is thoroughly solvable by blending this into a system with the compatibility-ized capacity over b component peculiar to a component, and c component. Since a component reacts with b acrylic monomer or oligomer through the acrylic radical, and an epoxy group is minded, and it reacts and combines with an epoxy resin simultaneously, a component which has an acrylic radical and an epoxy group in the same molecule will constitute the bridge formation network which attains to the whole system positively, and, therefore, will contribute to the improvement in the engine performance about bond strength, thermal resistance, and an elevated temperature and moisture resistance greatly.

[0035] As mentioned above, since it consists in the above views, it is an indispensable indispensable combination component to surely blend the component c used as the component b used as the component a which has two sorts in this invention of different reaction radicals in the same intramolecular, and acrylic resin, and an epoxy resin

during the same combination presentation. And by blending the blending ratio of coal of the combination components a, b, and c to the component a 100 weight section within the limits of the 20 to b 80 section, and the 20 to c 80 section, each resinous principle hardens thoroughly in each phase of photo-curing and heat curing, and the engine performance suitable as a frame sealing compound is discovered. It is the result of finding out that selection of the molecule which has moderate chain length is that to which the long chain length gives good flexibility easily to the whole hardened material, after that versatility experiments to have used the bisphenol A mold epoxy resin as an epoxy resin of Component a.

[0036] In this invention, the further most important thing is that the original object of this invention is in offer of the frame sealing compound for high-definition liquid crystal displays, therefore it being the need are not causing at all the orientation turbulence of the liquid crystal with which a frame sealing compound's becomes a cause especially to the environmental test of long duration in addition to aforementioned all items, and maintaining electrical-potential-difference maintenance with a high level. for that purpose, the thing for which a frame sealing compound does not have the water meltable ionicity matter as much as possible in the system, if it puts in another way It is indispensable absolutely that it is a high grade very much. Also about the purity level The water meltable ionicity matter of a hardened material is extracted on certain conditions about the hardened material of this combination constituent using ultrapure water as a result of an experiment and examination. keeping desirable 40 or less second/cm of this at 15 or less second/cm paying attention to whenever [ionic conduction] — the need — enough — this invention persons found out that they were conditions.

[0037] This invention repeats examination wholeheartedly also about the approach of this high-grade-izing, and devises and enforces the most suitable high grade-ized art about each raw material component again.

[0038]

[Example] Hereafter, an example is given and this invention is explained concretely. First, the formation of bisphenol A mold epoxy resin partial methacrylic one or acrylic ghost which is Component a was compounded by the approach as shown in the following synthetic example.

[0039]

[A synthetic example]

b) high grade bisphenol A mold epoxy resin: —] by Epiclone-850S[Dainippon Ink & Chemicals, Inc. — the 1000 weight sections (the following, the section, and display), the methacrylic-acid:250 section, the toluene:900 section, the triethylamine:2 section, and PARAME — an ibis — the CIF enol:2 section was mixed, heating stirring was carried out at 90 degrees C for 8 hours, and the partial addition reaction object was obtained.

[0040] b) The toluene:4500 section is added to the product of above-mentioned I, and consider as diluted solution, put after adding the pure-water:4500 section to this and stirring at a room temperature for 1 hour, and separate and remove a water layer. 3 to 5 times, washing according washing according this washing actuation to the 1 convention NaOH solution of tales doses only to the pure water of tales doses was further repeated 3 to 5 times 3 to 5 times to the degree, whenever [that ionic conduction] was measured about the last wash water using : conductivity meter [by measuring instrument [Horiba, Ltd.]] whenever [ionic conduction], and it checked that they were 10 or less second/cm.

[0041] c) The solution which filtered and obtained the solution of above-mentioned RO was condensed at 70 degrees C under reduced pressure, full clearance purification of the toluene was carried out, and the partial methacrylic-ized epoxy resin was compounded.

[0042] Moreover, according to said synthetic example, it changed to the methacrylic acid and the partial acrylic-ized epoxy resin was compounded by the same approach using the acrylic acid.

[0043] Next, high grade-ized processing about each component was carried out as follows.

Example [of high grade-ized processing] a component: It carried out by the approach of the above-mentioned synthetic example.

b) Component : about acrylic ester or a methacrylic ester monomer, and oligomer, when it was a hypoviscosity solution, it distilled and refined by the approach by high vacuum distillation, and, in the case of the hyperviscous solution, the dilution and the washing approach using the same toluene and pure water as a high grade-ized art of the above-mentioned a component were repeated and enforced.

c) Component : about the epoxy resin, the high grade-ized epoxy resin of a commercial item was used as it was.

d) Component : about the photopolymerization initiator, after the superfluous methanol washed the solid 3 to 5 times, it was dried and used with the oven.

e) component: — a latency epoxy curing agent — the solid — a superfluous methanol — using — once — warming — it dissolved, and after stirring, the actuation which filters, cools, is crystallized and is collected was repeated 3 to 5 times, and was carried out.

f) Component : about the inorganic bulking agent, after repeating the actuation which uses superfluous pure water, and is stirred and washed 3 to 5 times, it was dried and used with the oven.

[0044] By the above all directions method, although high grade-ized processing was performed about each component, it was used by performing high grade-ization until it measured whenever [in the wash water of the last / ionic conduction] and became 10 or less second/cm preferably cm 30 or less microseconds /about the approach of washing especially using pure water.

[0045]

[Example 1]

a) component: — partial methacrylic-ized epoxy resin: produced in said synthetic example — the 30 sections b) —

component: — I JISHIKURO cutting-pliers nil acrylate: — the six sections and RO bisphenol A dimethacrylate: — the 6 sections c) — component: — the S:Epilcon 850 15 section and d component: 1-hydroxy cyclohexyl phenyl ketone: — the 1.5 sections e) — component: — the friend cure-VDH:14 section and f component: —]made from S quartz watch M-2010[Nippon Steel Chemistry: — the 25 sections KBM-403[silane coupling agent: The][by Shin-Etsu Chemical Co., Ltd.]:2.5 section was fully kneaded using the paint roll, and the frame sealing compound (A) of about 100,000 centipoises viscosity was produced.

[0046] Moreover, the purity of this frame sealing compound (A) was measured by the following approach, and was checked. The UV irradiation machine which makes a high-pressure mercury lamp the light source is used, and they are 100 mw/cm². It irradiates for 30 seconds, hardens and is in oven about this hardened material further. It heated for 120 degree-Cx 1 hour, and full hardening was carried out. About 1g of this hardened material is taken, frost shattering is cooled and carried out with liquid nitrogen, and it is ultrapure water abbreviation to that detailed powder. 100g is added, pressure cooker equipment is used, and it is under application of pressure. It put at 121 degrees C for 24 hours, and the water meltable ionicity matter was extracted. When whenever [ionic conduction / of this extract water] was measured, it is 8.9 second/cm and has checked that it was a desired high grade object.

[0047]

[Example 2] In the combination presentation of an example 1, the partial methacrylic-ized epoxy resin of a component was changed into the partial acrylic-ized epoxy resin of said synthetic example, and, similarly other components and compounding ratios produced the frame sealing compound (B) of about 100,000 centipoises viscosity. Moreover, it has checked that whenever [ionic conduction / of this thing] was 11.5 second/cm, and was a desired high grade object similarly.

[0048]

[Example 3] In the combination presentation of an example 1, with the combination constituent except the acrylic or the methacrylic monomer, and oligomer of b component, the rate of a compounding ratio was made into the a component:40 section, the c component:22 section, the d component:1 section, the e component:20 section, the f component:15 section, and the KBM-403:2 section, the same actuation as an example 1 was performed, and the frame sealing compound (C) of about 300,000 centipoises viscosity was produced.

[0049]

[Example 4] In the combination presentation of an example 1, with the combination constituent except the epoxy resin of c component The rate of a compounding ratio was made into the a component:40 section, the b component:10 section, the RO 16 section, the d component:2 section, the e component:5 section, the f component:25 section, and the KBM-403:2 section, the same actuation as an example 1 was performed, and the frame sealing compound (D) of about 40,000 centipoises viscosity was produced.

[0050]

[The example 1 of a comparison] Commercial ultraviolet-curing mold adhesives: The world lock 815 [the Kyoritsu Chemical& Co., Ltd. make] was used as a frame sealing compound as it was. Moreover, whenever [ionic conduction / of this frame sealing compound] was 75 second/cm.

[0051] Here, the bond strength to glass was first measured [1st] about each frame sealing compound shown in the aforementioned example. The ultralow volume of a frame sealing compound was taken on slide glass, it pushed so that it might be in the core of the glass with which superposition and these adhesives laid other slide glass on top of the cross-joint mold on it and adhesives thickness might become 8-10 micrometers and the diameter of about 3mm, and the adhesion test piece was produced. They are 100 mw/cm² to this test piece. Non-energized as it is, after it irradiates UV light for 30 seconds and it carries out photo-curing Heat hardening was carried out for 60 minutes in 120-degree C oven, and the bond strength measurement test piece was produced.

[0052] The following result was obtained when bond strength was measured about this test piece using the tension gauge.

a) Frame sealing-compound [of an example 1] (A) — 1.50 Frame sealing-compound [of the kg/mmb example 2] (B) — 1.25 sealing-compound [of the kg/mmc example 3 / frame] (C) — 0.08 sealing-compound [of the kg/mmd example 4 / frame] (D) — The frame sealing compound of the example 1 of a 0.25 kg/mme comparison — It is shown that the test result of the 0.78 kg/mm above is excellent in a frame sealing compound (A) and (B) in bond strength compared with other frame sealing compounds.

[0053] Next, the cel for liquid crystal displays was produced to the 2nd, and the existence of orientation turbulence was examined. To the frame sealing compound of the examples 1-4 acquired above and the example 1 of a comparison, it is a diameter. Spacer with a 6.5-micrometer die length of 1mm Mix the 0.5 sections and a predetermined pattern is printed on the glass substrate 1 of drawing 1 using a screen printer. The frame sealing compound 2 is formed and, subsequently it is drawing 1 (c). After making the glass substrate 4 of another side counter like, Using the application-of-pressure ultraviolet curing equipment-light press for lamination [the product made from Run Technical service], it pressurizes at a room temperature for 1 to 3 minutes, and is gap thickness. 6.5 micrometers They are 100 mw/cm² in the condition of having carried out. UV light was irradiated for 30 seconds, and carried out photo-curing, and the cel 5 for liquid crystal enclosure was produced. 3 is a liquid crystal injected hole.

[0054] Next, ejection and the cel 5 which added and carried out full hardening of the 1-hour heating in the oven of 120 ** as it was (a fixture is not attached) were produced for this cel 5 from the optical press machine. In addition, in the aforementioned production approach, heat hardening did not carry out about the frame sealing compound of the example 1 of a comparison. As shown in the cel 5 for liquid crystal enclosure obtained as mentioned above in a

vacuum at drawing 1 (d); from the liquid crystal injected hole 5, liquid crystal 6 was poured in and the liquid crystal display 7 was produced.

[0055] About each of this liquid crystal display, it is under the conditions of 65 degrees C and 95%RH. The elevated temperature and the highly humid performance test of 500 hours were performed, the existence of orientation turbulence was investigated, and the following result was obtained.

配向乱れ

- a) 実施例 1 の枠シール剤 (A) ... 無 し
- b) 実施例 2 の枠シール剤 (B) ... 無 し
- c) 実施例 3 の枠シール剤 (C) ... 有 り
- d) 実施例 4 の枠シール剤 (D) ... 有 り
- e) 比較例 1 の枠シール剤 ... 有 り

A frame sealing compound (A) and (B) do not cause orientation turbulence, but the above-mentioned test result shows the thing of a significant difference to be clearly.

[0056] Next, the cel-for TFT (thin film transistor) liquid crystal displays is produced by the same approach as the above to the 3rd, and it is under the conditions of 65 degrees C and 95%RH. The elevated temperature and the highly humid performance test of 500 hours were performed, and the electrical-potential-difference retention after a trial was examined. For the result of a trial, the frame sealing compound was as follows using the frame sealing compound of an example 1 and the example 1 of a comparison.

電圧保持率

- a) 実施例 1 の枠シール剤 (A) ... 99.2 %
- b) 比較例 1 の枠シール剤 ... 63.4 %

Having effect remarkable [the above-mentioned test result], the content, i.e., the difference of purity, of the water meltable ionicity matter with a frame sealing compound (A) and the frame sealing compound of the example of a comparison, in electrical-potential-difference retention is shown.

[0057]

[Effect of the Invention] As explained in full detail above, the frame sealing compound of this invention has sufficient bond strength to a glass substrate, does not cause orientation turbulence in a practical use side, but especially, has high electrical-potential-difference retention also in the high-definition TFT mold liquid crystal display, and shows display property sufficient as a combination constituent of a frame sealing compound, and environmental endurance. Moreover, also in the manufacture side of a liquid crystal display, improvement and a cost cut of remarkable workability can be aimed at from the ability of the hardening approach by the pressing fixture free-lancer at the time of short-time hardening by photo-curing, and heat hardening to be adopted, and it is practically very useful.

[Translation done.]

(19)日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11)特許出願公開番号

特開平5-295087

(43)公開日 平成5年(1993)11月9日

(51)Int.Cl. ⁵	識別記号	庁内整理番号	FI	技術表示箇所
C 0 8 G 59/40	NKH	8416-4 J		
	NKF	8416-4 J		
59/18	NKK	8416-4 J		
C 0 8 L 63/00	NJW	8830-4 J		
G 0 2 F 1/1339	5 0 5	7348-2K		

審査請求 未請求 請求項の数 5 (全 7 頁) 最終頁に続く

(21)出願番号 特願平4-122936

(22)出願日 平成4年(1992)4月17日

(71)出願人 000162434

協立化学産業株式会社

東京都千代田区内神田 1-16-15

(72)発明者 福本 邦宏

東京都千代田区内神田 1-16-15 協立化学産業株式会社内

(72)発明者 小島 一幸

東京都千代田区内神田 1-16-15 協立化学産業株式会社内

(72)発明者 白浜 喜治

東京都千代田区内神田 1-16-15 協立化学産業株式会社内

(74)代理人 弁理士 染谷 仁

(54)【発明の名称】 液晶表示装置の枠シール剤組成物

(57)【要約】

【目的】 高品位の液晶表示装置を簡易に、かつ短時間で作製して製造作業性を向上し得る液晶表示装置の枠シール剤組成物を得る。

【構成】 a) ビスフェノールA型エポキシ樹脂とアクリル酸またはメタクリル酸とを反応して得られる部分アクリル化または部分メタクリル化エポキシ樹脂のうち少なくとも一種、

b) アクリル酸エステルまたはメタクリル酸エステルモノマーまたはこれらのオリゴマー、

c) エポキシ樹脂、

d) 光重合開始剤、

e) 潜在性エポキシ硬化剤、を必須成分とする硬化性配合物であって、水可溶イオン性物質の含有量がイオン電導度で40 μ S/cm以下である液晶表示装置の枠シール剤組成物によって構成される。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 a) ビスフェノールA型エポキシ樹脂とアクリル酸またはメタクリル酸とを反応して得られる部分アクリル化または部分メタクリル化エポキシ樹脂のうち少なくとも一種、

b) アクリル酸エステルまたはメタクリル酸エステルモノマーまたはこれらのオリゴマー、

c) エポキシ樹脂、

d) 光重合開始剤、

e) 潜在性エポキシ硬化剤を必須成分とする硬化性配合物であって、水可溶イオン性物質の含有量がイオン電導度で $40\mu\text{s}/\text{cm}$ 以下であることを特徴とする液晶表示装置の枠シール剤組成物。

【請求項2】 請求項1の水可溶イオン性物質の含有量がイオン電導度で $15\mu\text{s}/\text{cm}$ 以下である請求項1の液晶表示装置の枠シール剤組成物。

【請求項3】 請求項1の硬化性配合物にさらに、

f) 無機充填剤を配合してなる請求項1の液晶表示装置の枠シール剤組成物。

【請求項4】 請求項1の成分b) であるアクリル酸エステルまたはメタクリル酸エステルモノマーまたはこれらのオリゴマーの配合量は成分a) である部分アクリル化または部分メタクリル化エポキシ樹脂のうち少なくとも1種 100重量部に対して20～80重量部である請求項1の液晶表示装置の枠シール剤組成物。

【請求項5】 請求項1の成分c) であるエポキシ樹脂の配合量は成分a) である部分アクリル化または部分メタクリル化エポキシ樹脂のうち少なくとも1種 100重量部に対して20～80重量部である請求項1の液晶装置の枠シール剤組成物。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】 本発明は液晶表示装置の枠シール剤組成物に係り、詳細には水可溶イオン性物質の含有量を所定値以下のイオン電導度に定めることにより、特に高品位の液晶表示装置を簡易に、かつ短時間で製造し得る枠シール剤組成物に関する。

【0002】

【従来の技術】 この種の液晶表示装置は近年、図1に示される方法で作製されている。図1(a)において、1は電極パターンおよび配向膜の施された一対の液晶用ガラス基板のうちの一方のガラス基板であって、まず、図1(b)に示されるように、一方のガラス基板1上に枠シール剤2を形成する。このとき、枠シール剤2には、この一部を欠如して液晶注入孔3を形成しておく。

【0003】 次いで、図1(c)に示されるように一方のガラス基板1の枠シール剤2上に他方のガラス基板4を対向させた後、加熱等により枠シール剤2を硬化させて一対のガラス基板1、4を貼り合わせ、一対のガラス基板1、4および枠シール剤2で囲まれた液晶封入用セ

ル5を形成する。

【0004】 このセル5の中に、次いで図1(d)に示されるように、真空中で液晶注入孔3より液晶6を注入した後、液晶注入孔3を封孔し、液晶表示装置7を製造する。

【0005】 上述の液晶表示装置7の枠シール剤2として、従来、エポキシ樹脂を主体とする熱硬化型接着剤が用いられている。これは硬化に 150°C 前後の高温で数時間を要し、このため熱歪みによるガラス基板の密着性の低下、ファインパターンの位置ずれの発生、ギャップのバラツキが生じたりして高品位の液晶表示装置の作製においては、特に大きな問題となる。

【0006】 また、アクリル酸エステルまたはメタクリル酸エステルを主成分とする光硬化型のアクリル系接着剤、光硬化型のエポキシ系接着剤、あるいは特開平3-188186号公報に示されるようにノボラック型エポキシ樹脂の部分アクリル化または部分メタクリル化物を主成分とする光硬化と熱硬化を併用するものも提案されている。

【0007】 これら光硬化型接着剤の場合は、光の照射により常温・短時間で枠シール剤が硬化し、液晶用ガラス基板が速やかに固定されるため、前述のエポキシ樹脂を用いた場合の問題点が解消される。または作製に長時間を要しないという製造作業上の利点等も確かに存在する。

【0008】 しかし、一方、枠シール剤の特性として本来要求される接着性、高温高湿下に長時間放置した場合の液晶の電気光学特性の維持、配向乱れを起こさない等の諸特性面では十分に満足し得る水準には達していない。

【0009】 さらには、最近発展の著しいフルカラー表示用の薄膜トランジスタ型高品位液晶表示装置にとって最も重要である高温高湿下長時間放置時に電圧保持率が低下しないという特性については、いずれの光硬化型枠シール用接着剤も性能的に不足しており、また、これに対する対応策の考慮が全くなされていないと言ってよい。

【0010】

【発明が解決しようとする問題点】 そこで、本発明の目的は、枠シール材として特異な組成物を用いることにより高品位の液晶表示装置を簡易に、かつ短時間で作製して製造作業性を向上し得、同時に前述の公知技術に存する欠点を改良した液晶表示装置の枠シール剤組成物を提供することにある。

【0011】

【問題点を解決するための手段】 前述の目的を達成するため、本発明によれば、次の成分a)～e)、すなわちa) ビスフェノールA型エポキシ樹脂とアクリル酸またはメタクリル酸とを反応して得られる部分アクリル化または部分メタクリル化エポキシ樹脂のうち少なくとも一

種、

b) アクリル酸エステルまたはメタクリル酸エステルモノマーまたはこれらのオリゴマー、

c) エポキシ樹脂、

d) 光重合開始剤、

e) 潜在性エポキシ硬化剤を必須成分とする硬化性配合物であって、水可溶イオン性物質の含有量がイオン電導度で $40\mu\text{s}/\text{cm}$ 以下であることを特徴とする。

【0012】

【発明の具体的説明】上述のa)成分、すなわち、ビスフェノールA型エポキシ樹脂とアクリル酸またはメタクリル酸との反応生成物である部分アクリル化または部分メタクリル化エポキシ樹脂は次のようにして得られる。まず、ビスフェノールA型エポキシ樹脂とアクリル酸またはメタクリル酸を、常法に従って塩基性触媒の存在下で、エポキシ基2当量に対してカルボン酸基0.9～1.1当量を反応する。

【0013】次いで、この反応生成物に、重量比で約4倍のトルエンと、同量の純水を加え、60～80℃で1時間攪拌した後、静置して有機層と水層とに分離し、水層は除去する。この操作を3～5回繰り返す、最後に有機層を回収し残存するトルエンを真空蒸留により除去して水可溶イオン性物質を低減化処理した部分アクリル化または部分メタクリル化エポキシ樹脂を精製する。

【0014】上述のビスフェノールA型エポキシ樹脂の具体例として、例えばエピコート 828、834、1001、1004〔油化シエルエポキシ(株)製〕、エピクロン 850、860、4055〔(大日本インキ化学工業(株)製)等が挙げられる。これら原料樹脂としては、好ましくは水可溶イオン性物質の低減化処理(以下、高純度化処理という)を行なった樹脂、例えばエピクロン850S〔(大日本インキ化学工業(株)製)等が好適である。

【0015】上述の成分b)であるアクリル酸エステルまたはメタクリル酸エステルモノマーまたはオリゴマーは、具体的には2-ヒドロキシエチルアクリレートまたはメタクリレート、ジ、トリまたはテトラエチレングリコールジアクリレートまたはメタクリレート、ビスフェノールA変性ジアクリレートまたはメタクリレート、ウレタン変性ジアクリレートまたはメタクリレート等が挙げられるが、これらに限定されるものではない。これらのモノマーまたはオリゴマーもまた、必要に応じて高純度化処理を行なうが、この処理は通常は再精密蒸留により行なわれる。

【0016】上述の成分c)のエポキシ樹脂としてはビスフェノールA型エポキシ樹脂、ビスフェノールF型エポキシ樹脂、ノボラック型エポキシ樹脂、環式脂肪族エポキシ樹脂等が挙げられる。

【0017】ビスフェノールA型エポキシ樹脂については、前述成分a)に挙げた同種類のものを、ビスフェノールF型エポキシ樹脂としては、エピコート 807〔油化

シエルエポキシ(株)製〕、エピクロン 830〔大日本インキ化学工業(株)製〕等、ノボラック型エポキシ樹脂としては、フェノールおよびクレゾール型樹脂を含め、エピコート 152、154、エピクロンN-730、N-740、N-655、N-670等がある。また、高純度クレゾールノボラック型エポキシ樹脂には、EOCN-1020、-1025、-102〔日本火薬(株)製〕等の市販品がある。環式脂肪族エポキシ樹脂としては、ERL4221、4206、4229〔UCC社製〕を挙げることができる。

【0018】これらエポキシ樹脂のうち、市販高純度樹脂が入手できない場合は、通常分子蒸留法等により高純度化を行なってもよい。また、配合に際しては異なるタイプの樹脂を複合して使用してもよいことは勿論である。

【0019】前述成分d)である光重合開始剤は具体的には、ベンゾフェノン、2,2-ジエトキシアセトフェノン、ベンジル、ベンゾイルイソプロピルエーテル、ベンジルジメチルケタール、1-ヒドロキシシクロヘキシルフェニルケトン、チオキサントン等を挙げることができる。

【0020】上述成分e)である潜在性エポキシ硬化剤は、好ましくは最終配合組成物を一液型配合組成物とする見地より、加熱硬化型であって、かつ、できるだけ低温、短時間硬化の可能なものであることが望ましい。

【0021】これら潜在性硬化剤として、具体的には、イ)メタフェニレンジアミン、ジアミノジフェニルメタン、ジアミノジフェニルスルホン等の芳香族アミン類、ロ)ジシアンジアミド、ハ)キュアゾールOR、キュアゾールCN、キュアゾールAZINE(四国化成工業(株)製)に代表されるイミダゾール誘導体およびニ)有機酸ジヒドラジド等がある。

【0022】また、これらの潜在性硬化剤についての高純度化処理方法としては、①メタノール、②メタノールと有機溶剤の混合溶液、③メタノールと純水の混合溶液のいずれかを用いて加温しながら溶解し、充分な攪拌を加えた後、濾過操作を繰り返し、乾燥して精製する方法を用いることができる。

【0023】前述の潜在性硬化剤のうち、特に本発明では特殊有機酸ジヒドラジド、具体的にはアミキュア-V DH、-LDH、-UDH〔味の素(株)〕が最も効果的である。

【0024】本発明は上述のa)～e)の必須成分に加えて、さらに成分f)として無機充填剤を配合してもよい。この無機充填剤として具体的には、合成シリカ、タルク等を挙げることができる。この成分についても必要に応じて高純度化処理を行なうが、この方法としては純水を用いた洗浄を繰り返すことで所望の精製品を得ることができる。

【0025】さらに、本発明は上述の各成分に加えて配合液の調度を調製する撹拌剤、接着性を改良するための

カップリング剤、添加剤、所定のギャップを確保するためのスペーサー等を配合してもよい。ただし、これら成分の配合に際しては、最終配合組成物の水可溶イオン性物質の含有量がイオン電導度で $40\mu\text{s}/\text{cm}$ 以下を保持することが不可欠である。

【0026】前記揺変剤は具体的には、無水珪酸、接着性改良のためのシランカップリング剤はビニルシラン、エポキシシラン、アミノシラン、メルカプトシラン等の単独または組み合わせ、添加剤は主としてブタジエン-アクリルニトリル共重合体の変性オリゴマー等、ギャップ出しのスペーサーは所定のサイズに調整されたポリマービーズ等である。

【0027】上述各成分の配合量は重量部で、a)成分100部に対して、b)成分が20~80部、好ましくは30~70部、c)成分が20~80部、好ましくは30~70部である。さらに、d)成分は全重量の0.5~3重量%、e)成分は同じく3~25重量%、f)成分は0~40重量%、その他の成分は1~5重量%の範囲内で選択される。

【0028】上述成分によって構成される硬化性配合物は水可溶イオン性物質の含有量が例えば硬化物中、イオン電導度で $40\mu\text{s}/\text{cm}$ 以下を保持することが必須であり、好ましくは $15\mu\text{s}/\text{cm}$ 以下を保持するものである。このイオン電導度は例えば(株)堀場製作所製の導電率計を用いて測定される。

【0029】なお、上述の硬化性配合物は、特に無機充填剤等、固形物の均一、完全なる分散に留意し、ペイントロール等を用いて十分に混練し、本発明にかかる液晶表示装置の枠シール剤組成物を得る。

【0030】上述のようにして構成される枠シール剤組成物は前述の図1に示されるように液晶表示装置の作製に用いられる。すなわち、図1において、図1(a)のガラス基板1を用い、図1(b)に示されるように一方のガラス基板上に本発明にかかる枠シール剤2を形成する。次いで、図1(c)に示されるように一方のガラス基板1の枠シール剤2上に他方のガラス基板4を対向させ、加圧下で紫外線等の光線を $1000\sim 3000\text{mJ}$ の量照射して枠シール剤2を固化させて一対のガラス基板1、4を貼り合わせ、さらにその後、無加圧のまま $100\sim 120^\circ\text{C}$ の温度で約1時間加熱して十分に硬化し、一対のガラス基板1、4および枠シール剤2で囲まれた液晶封入用セル5を形成する。このセル5の中に、次いで図1

(d)に示されるように、真空中で液晶注入孔3より液晶6を注入した後、液晶注入孔3を封孔し、液晶表示装置7を製造する。

【0031】

【作用】上述の構成からなる枠シール剤は水可溶イオン性物質の含有量がイオン電導度で $40\mu\text{s}/\text{cm}$ 以下、好ましくは $15\mu\text{s}/\text{cm}$ 以下であるので、高品位の液晶表示装置を得る。

【0032】さらに上述の枠シール剤は光硬化機能と熱

硬化機能と併せ持つことにより、まず第一段階の光硬化によって枠シール剤全体を固化して液晶表示装置のガラス基板相互を固定し、ガラス基板の位置ずれや、ギャップのバラツキを防止する。次に、第二段階で熱硬化を行なう。このとき枠シール剤は既に第一段階で固化しており、かつ成分a)の高い凝集力によってガラス基板は相互に充分に固定化されているので、従来技術のように、液晶基板を金属製の固定治具に固定して治具ともに加熱炉内で長時間加熱硬化処理を行なうような工程は一切必要ない。すなわち、単に第一段階光硬化終了後の液晶ガラス基板をそのまま治具フリーの状態で加熱硬化することが可能であり、加熱中にガラス基板が剥がれたり、ギャップ変化を起こしたりすることはなく、良好な液晶表示装置を作製することができる。このことは、液晶ガラス基板の貼り合わせ工程をオンライン化可能であることを意味するものであり、液晶表示装置の製造において大きなコストダウンをもたらすものである。

【0033】上述の本発明作用をさらに詳述すると、まず加熱硬化によって発生するパターンの位置ずれ、ギャップのバラツキ等の不具合点に対しては、常温硬化が可能な成分a)、b)およびd)のアクリル系成分を介して光硬化の機能を付与し、硬化の第一段階で光照射により枠シール剤全体を固化することにより相対するガラス基板を固定し対処する。次に、ガラス基板に対する強固な接着力および長期にわたる環境試験耐久力の発現は成分a)、c)およびe)のエポキシ系成分を介し、第二段階の加熱硬化により系中に効果的な架橋構造を構成し対処するものである。

【0034】またさらに重要なことは、一般に光硬化対応アクリル成分と加熱硬化対応エポキシ成分とが同一配合組成中であって、特に硬化が光と熱との段階的硬化を経るような過程の場合には往々にして樹脂全体が脱混合、層分離現象を呈することがある。この場合は接着剤の凝集力を著しく弱める結果となり極めて重大な欠点となる。この問題点に対応する成分として成分a)を配合するもので、前述のごとく成分a)は同一分子中にアクリル基とエポキシ基とを共有する構成であるから、これを系中に配合することによりa)成分特有のb)成分とc)成分とに対する相溶化能力により前述の層分離現象を完全に解決することができる。同時に、a)成分はそのアクリル基を介してb)アクリルモノマーまたはオリゴマーと反応し、またエポキシ基を介してエポキシ樹脂と反応、結合するから、すなわちアクリル基とエポキシ基とを同一分子中に有するa)成分は積極的に系全体におよぼ架橋ネットワークを構成することになり、よって接着強度、耐熱性、高温・耐湿性に関する性能向上に大きく寄与することとなる。

【0035】以上のように、本発明における2種の異なる反応基を同一分子内に有する成分a)と、アクリル樹脂となる成分b)およびエポキシ樹脂となる成分c)と

を同一配合組成中に必ず配合することは、前述のような考え方に存するから必須不可欠な配合成分である。かつ配合成分a)、b)およびc)の配合割合を、成分a) 100重量部に対し、b) 20~80部、c) 20~80部の範囲内で配合することにより、光硬化および熱硬化の各段階で各々の樹脂成分が完全に硬化し、枠シール剤としては好適な性能を発現するものである。成分a)のエポキシ樹脂としてビスフェノールA型エポキシ樹脂を用いたことは、適度な鎖長を有する分子の選択が容易であり、かつその長い鎖長が全体の硬化物に良好なフレキシビリティを与えるものであることを種々の実験の上で見出した結果である。

【0036】本発明において、さらに最も重要なことは、本発明の本来の目的が高品位の液晶表示装置用の枠シール剤の提供にあることであり、そのために必要なことは前記の諸事項に加え、特に長時間の環境試験に対して、枠シール剤が原因となる液晶の配向乱れを全く起こさないこと、および高レベルで電圧保持を維持することである。そのためには、枠シール剤がその系中に水可溶性イオン性物質を極力有しないこと、換言すれば、極めて高純度であることが絶対不可欠であり、またその純度水準についても、実験、検討の結果、該配合組成物の硬化物について、超純水を用い一定の条件で硬化物の水可溶性イオン性物質を抽出し、そのイオン電導度に着目し、これを $40\mu\text{s}/\text{cm}$ 以下、好ましくは $15\mu\text{s}/\text{cm}$ 以下に保つことが必要充分条件であることを本発明者らは見出した。

【0037】本発明はまた、この高純度化の方法についても鋭意検討を重ね、それぞれの原料成分について最も適切な高純度化処理方法を考案し、実施するものである。

【0038】

【発明の実施例】以下、実施例を挙げて本発明を具体的に説明する。まず、次の合成例に示すような方法で、成分a)であるビスフェノールA型エポキシ樹脂部分メタクリル化またはアクリル化物を合成した。

【0039】

【合成例】

イ) 高純度ビスフェノールA型エポキシ樹脂：エピクロン-850S〔大日本インキ化学工業(株)製〕を1000重量部(以下、部と表示)、メタクリル酸:250部、トルエン:900部、トリエチルアミン:2部、パラメトキシフェノール:2部を混合し、 90°C で8時間加熱攪拌し、部分付加反応物を得た。

【0040】ロ) 上記イ)の生成物に、トルエン:4500部を加えて希釈溶液とし、これに純水:4500部を添加して室温で1時間攪拌した後静置し、水層を分離して除去する。この洗浄操作を3~5回、次に同量の1規定NaOH溶液による洗浄を3~5回、さらに同量の純水のみによる洗浄を3~5回繰り返し、最終の洗浄水について、イオン電導度測定器〔(株)堀場製作所製:導電率

計〕を用いてそのイオン電導度を測定し、 $10\mu\text{s}/\text{cm}$ 以下であることを確認した。

【0041】ハ) 上記ロ)の溶液を濾過して得た溶液を、減圧下 70°C で濃縮してトルエンを完全除去精製し、部分メタクリル化エポキシ樹脂を合成した。

【0042】また、前記合成例に準じ、メタクリル酸に替えてアクリル酸を用い、同様の方法により部分アクリル化エポキシ樹脂を合成した。

【0043】次に各成分についての高純度化処理は次のとおり実施した。

高純度化処理例

a) 成分: 前述の合成例の方法により実施した。

b) 成分: アクリル酸エステルまたはメタクリル酸エステルモノマーおよびオリゴマーについて、低粘度溶液である場合は、高真空蒸留による方法で蒸留、精製し、また高粘度溶液の場合は、前述a)成分の高純度化処理方法と同様なトルエンおよび純水を用いた希釈、洗浄方法を繰り返して実施した。

c) 成分: エポキシ樹脂については、市販品の高純度化エポキシ樹脂をそのまま使用した。

d) 成分: 光重合開始剤については、その固形物を過剰のメタノールにより3~5回洗浄した後、乾燥器で乾燥し使用した。

e) 成分: 潜在性エポキシ硬化剤については、その固形物を過剰のメタノールを用い、一旦加温溶解し攪拌の後、濾過、冷却し結晶化して回収する操作を3~5回繰り返し実施した。

f) 成分: 無機充填剤については、過剰の純水を用いて攪拌、洗浄する操作を3~5回繰り返した後、乾燥器で乾燥して使用した。

【0044】以上の各方法により、それぞれの成分について高純度化処理を行なったが、特に純水を用いて洗浄する方法については、その最後の洗浄水中のイオン電導度を測定し、 $30\mu\text{s}/\text{cm}$ 以下、好ましくは $10\mu\text{s}/\text{cm}$ 以下になるまで高純度化を行なって使用した。

【0045】

【実施例1】

a) 成分: 前記合成例で作製した部分メタクリル化エポキシ樹脂:30部、b) 成分: イ) ジシクロペンチニルアクリレート:6部、ロ) ビスフェノールAジメタクリレート:6部、c) 成分: エピクロン850S:15部、d) 成分: 1-ヒドロキシシクロヘキシルフェニルエタン:1.5部、e) 成分: アミキュア-VDH:14部、f) 成分: エスクオーツM-2010〔新日鉄化学(株)製〕:25部、KBM-403〔シランカップリング剤:信越化学工業(株)製〕:2.5部をペイントロールを用いて十分に混練し、粘度約10万センチポイズの枠シール剤(A)を作製した。

【0046】また、この枠シール剤(A)の純度は次の方法により測定し確認した。高圧水銀ランプを光源とす

るUV照射器を用い100mw/cm²で30秒照射して硬化し、さらにこの硬化物をオープン中で120℃×1時間加熱して完全硬化した。この硬化物約1gを採り、液体窒素で冷却して凍結粉碎し、その微細粉に超純水約100gを加え、プレッシャークッカー装置を用い、加圧下121℃で24時間静置して水可溶イオン性物質を抽出した。この抽出水のイオン電導度を測定したところ、8.9μs/cmであり、所望の高純度物であることが確認できた。

【0047】

【実施例2】実施例1の配合組成において、a)成分の部分メタクリル化エポキシ樹脂を、前記配合例の部分アクリル化エポキシ樹脂に変え、その他の成分および配合比は同様にして、同じく粘度約10万センチポイズの枠シール剤(B)を作製した。また、このもののイオン電導度は11.5μs/cmであり、同様に所望の高純度物であることが確認できた。

【0048】

【実施例3】実施例1の配合組成において、b)成分のアクリルまたはメタクリルモノマーおよびオリゴマーを除いた配合組成物で、配合比率を、a)成分：40部、c)成分：22部、d)成分：1部、e)成分：20部、f)成分：15部およびKBM-403：2部とし、実施例1と同様の操作を行なって粘度約30万センチポイズの枠シール剤(C)を作製した。

【0049】

【実施例4】実施例1の配合組成において、c)成分のエポキシ樹脂を除いた配合組成物で、配合比率を、a)成分：40部、b)成分：イ)10部、ロ)16部、d)成分：2部、e)成分：5部、f)成分：25部およびKBM-403：2部とし、実施例1と同様の操作を行なって粘度約4万センチポイズの枠シール剤(D)を作製した。

【0050】

【比較例1】市販の紫外線硬化型接着剤：ワールドロック815〔協立化学産業(株)製〕をそのまま枠シール剤として用いた。また、この枠シール剤のイオン電導度は75μs/cmであった。

【0051】ここで、前記の実施例に示す各枠シール剤について、まず第1にガラスに対する接着強度を測定した。枠シール剤の極微量をスライドガラス上に採り、他のスライドガラスをその上に十字型に重ね合わせ、該接着剤が重ね合わせたガラスの中心部にあって接着剤厚さが8~10μm、直径約3mmになるように押し付けて、接着試験片を作製した。この試験片に100mw/cm²のUV光を30秒照射して光硬化した後、そのまま無加圧で120℃のオープン中で60分間加熱硬化して接着強度測定試験片を作製した。

【0052】この試験片について、テンションゲージを用いて接着強度を測定したところ、次の結果を得た。

a) 実施例1の枠シール剤(A) … 1.50 kg/mm

b) 実施例2の枠シール剤(B) … 1.25 kg/mm

c) 実施例3の枠シール剤(C) … 0.08 kg/mm

d) 実施例4の枠シール剤(D) … 0.25 kg/mm

e) 比較例1の枠シール剤 … 0.78 kg/mm

上記の試験結果は、枠シール剤(A)および(B)が、他の枠シール剤に比べて接着強度において優れていることを示している。

【0053】次に、第2に液晶表示用セルを作製し、配向乱れの有無について検討した。前記で得られた実施例1~4および比較例1の枠シール剤に、直径6.5μm長さ1mmのスペーサ0.5部を混合し、スクリーン印刷機を用いて図1のガラス基板1上に所定のパターンを印刷して、枠シール剤2を形成し、次いで図1(c)のように他方のガラス基板4を対向せしめた後、貼合わせ用加圧紫外線硬化装置—光プレス〔ランテクニカルサービス

(株)製〕を用い、室温で1~3分加圧してギャップ厚6.5μmとした状態で100mw/cm²のUV光を30秒照射して光硬化し、液晶封入用セル5を作製した。3は液晶注入孔である。

【0054】次に、光プレス機よりこのセル5を取り出し、そのまま(固定治具をつけず)120℃のオープン中で1時間加熱を加え完全硬化したセル5を作製した。なお、前記の作製方法において、比較例1の枠シール剤については加熱硬化は行なわなかった。以上のようにして得られた液晶封入用セル5に、真空中で図1(d)に示されるように液晶注入孔5より液晶6を注入し液晶表示装置7を作製した。

【0055】この各液晶表示装置について、65℃、95%RHの条件下で500時間の高温・高湿動作試験を行い配向乱れの有無を調べ次の結果を得た。

配向乱れ

a) 実施例1の枠シール剤(A) … 無し

b) 実施例2の枠シール剤(B) … 無し

c) 実施例3の枠シール剤(C) … 有り

d) 実施例4の枠シール剤(D) … 有り

e) 比較例1の枠シール剤(A) … 有り
上記の試験結果は、枠シール剤(A)および(B)が配向乱れを起こさず、明らかに有意差のあることを示している。

【0056】次に、第3にTFT(薄膜トランジスタ)液晶表示用セルを前記と同様の方法により作製し65℃、95%RHの条件下で500時間の高温・高湿動作試験を行い、試験後の電圧保持率を検討した。枠シール剤は、実施例1および比較例1の枠シール剤を用い、試験の結果は次の通りであった。

電圧保持率

a) 実施例1の枠シール剤(A) … 99.2%

b) 比較例1の枠シール剤(A) … 63.4%
上記の試験結果は、枠シール剤(A)および比較例の枠シール剤との水可溶イオン性物質の含有量即ち純度の差

が、電圧保持率に顕著な影響を与えることを示している。

【0057】

【発明の効果】以上詳述したように、本発明の枠シール剤は、ガラス基板に対し十分な接着強度を有し、実用面において配向乱れを起こさず、特に高品位のTFT型液晶表示装置においても高い電圧保持率を有しており、枠シール剤の配合組成物として十分な表示特性と環境耐久性を示している。また、液晶表示装置の製造面においても、光硬化による短時間硬化と加熱硬化時の圧縮治具フリーによる硬化方法が採用可能であることから、著しい作業性の向上とコストダウンを図ることができ、実用上

極めて有用なものである。

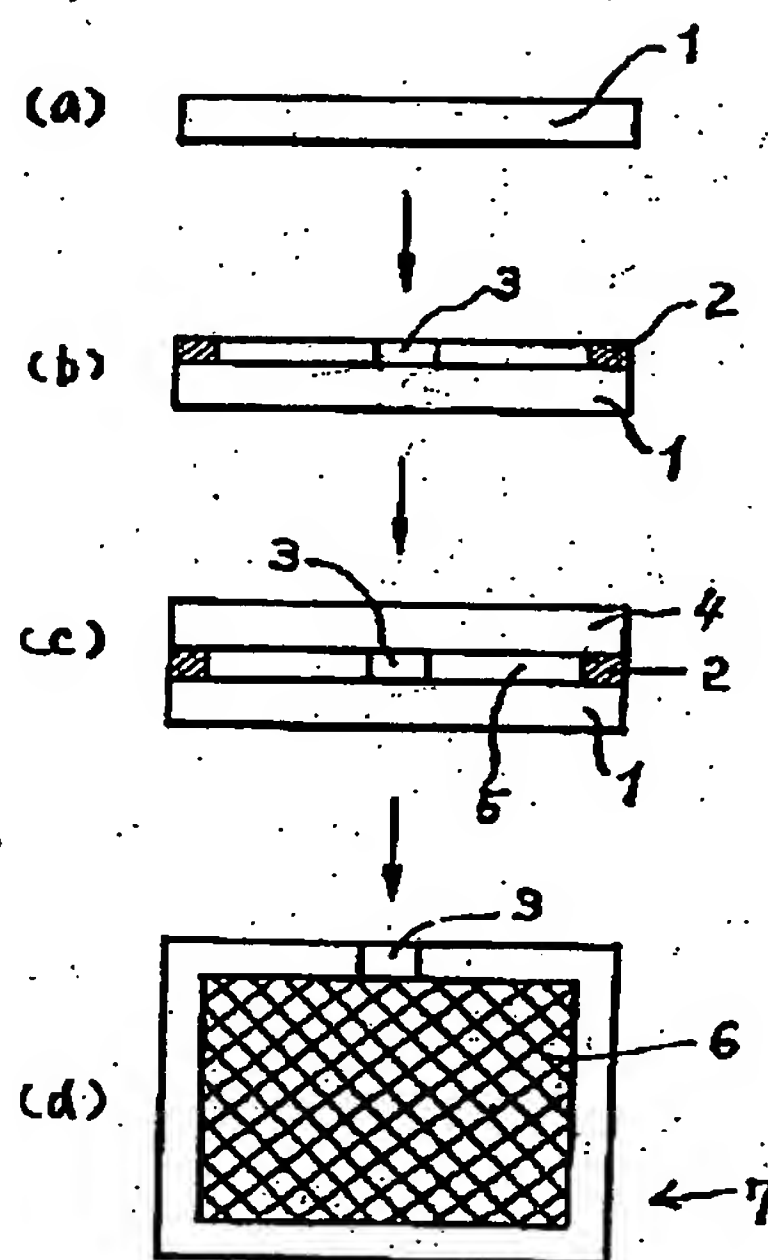
【図面の簡単な説明】

【図1】本発明にかかる枠シール剤を用いた液晶表示装置の製作工程図である。

【符号の説明】

- 1 ガラス基板
- 2 枠シール剤
- 3 液晶注入孔
- 4 ガラス基板
- 5 液晶封入用セル
- 6 液晶
- 7 液晶表示装置

【図1】



フロントページの続き

(51) Int. Cl. ⁵

G 0 9 F 9/35

// C 0 8 G 59/17

識別記号

NH G

庁内整理番号

6447-5 G

8416-4 J

F I

技術表示箇所